

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平1-53353

⑮ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成1年(1989)11月14日

C 23 C 22/28

8928-4K

発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 アルミニウム-亜鉛複合めつき鋼板の後処理法

⑯ 特 願 昭58-247301

⑰ 公 開 昭60-145383

⑱ 出 願 昭58(1983)12月30日

⑲ 昭60(1985)7月31日

⑲ 発 明 者	出 口	武 典	千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内
⑲ 発 明 者	高 村	久 雄	千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内
⑲ 発 明 者	片 山	喜 一 郎	千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内
⑲ 発 明 者	内 田	和 子	千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内
⑲ 発 明 者	興 石	謙 二	千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内
⑲ 発 明 者	公 文	史 城	千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社市川研究所内
⑲ 出 願 人	日新製鋼株式会社		
⑲ 代 理 人	弁理士 進 藤 満		
審 査 官	鈴 木 正 紀		

1

2

⑮ 特許請求の範囲

1 クロム酸またはクロム酸塩あるいはこれらの両者と、水溶性樹脂またはエマルジョン樹脂あるいはこれらの両者とを含有する水溶液をアルミニウム-亜鉛複合めつき鋼板上に直接塗布した後乾燥して、乾燥後の皮膜厚が0.5~4 μ m、皮膜中のクロム含有量が5~50mg/c㎡の樹脂皮膜を形成することを特徴とするアルミニウム-亜鉛複合めつき鋼板の後処理法。

発明の詳細な説明

本発明はアルミニウム-亜鉛浴で溶融めつきしたアルミニウム-亜鉛複合めつき鋼板に耐食性を付与し、かつ黒変色化を防止する後処理法に関する。

最近めつき鋼板に対する高耐食性の要求からアルミニウム-亜鉛浴で鋼板を溶融めつきしたアルミニウム-亜鉛複合めつき鋼板（以下Al-Zn複合めつき鋼板と略記する）が一部実用に供される

ようになってきている。このAl-Zn複合めつき鋼板にはめつき層がZnベースのAl-Zn合金のものとAlベースのAl-Zn合金のものとがあるが、従来いずれのものもめつきしたままの状態で大気中や湿潤環境下におかれると、めつき直後のAl-Zn複合めつき鋼板特有の金属光沢が失われて灰黒色の外観（以下黒変色と略記する）となり、商品価値を著しく低下させるという欠点があった。この黒変色化は通常表面全体に均一には生じず、機械加工を受けた部分に優先的に生じ、早い場合には需要家にわたるまでに、遅くとも屋根や壁に施工後2~3ヶ月の短期間内に生じていた。このためAl-Zn複合めつき鋼板の場合後処理を施さないで保管、出荷することは困難であつた。

Al-Zn複合めつき鋼板に施す後処理としては従来より溶融亜鉛めつき鋼板や溶融アルミニウムめつき鋼板の後処理に一般に使用されているクロメート処理の適用が考えられるが、クロメート処

理を適用して種々調査してみるとクロメート処理は耐食性は向上するものの黒変色化をかえって促進することが判明した。とくにこのクロメート処理による黒変色化促進作用はAl-Zn複合めつき鋼板が低Al%のものである程著しく、例えばAl-Zn複合めつき鋼板が55%Al-Zn系の場合はそれほどではないが5%Al-Zn系になると著しいものであつた。

このため従来Al-Zn複合めつき鋼板に耐食性を目的にクロメート処理を施す場合には黒変色化促進作用を考慮してクロメート皮膜量が耐食上最小限になるようにしていた。しかしクロメート皮膜量を最小限にした場合耐食性が劣るため、製品在庫中とくに雨季などに白錆が発生してしまう場合があつて、クロメート処理により耐食性と耐黒変色化を調和させることはむずかしいものであつた。

一般にAl-Zn複合めつき鋼板においても耐食性の後処理としてはクロム化合物を含む皮膜を形成させる方法が安価で、耐食性も優れている。しかしクロメート処理は上述のように黒変色化を促進し適用できない。そこで本発明者らはクロメート処理以外でクロム化合物を含有する皮膜を形成させ、しかもその皮膜中のクロム化合物が大気中や湿润環境下におかれてもAl-Zn複合めつき鋼板表面と接触しないようにする後処理法を検討した結果、後処理液として6価クロムと樹脂とを含有する水溶液を用いて、この後処理液により処理した後の乾燥皮膜厚と皮膜中のクロム化合物量が適量になるように調整すれば耐食性に優れ、しかも耐黒変色化も著しく改善されることを見出した。すなわち本発明の後処理法はクロム化合物により耐食性を付与し、かつ樹脂によりそのクロム化合物が鋼板表面に溶出しないようにしたもので、クロム酸またはクロム酸塩あるいはこれらの両者と、水溶性樹脂またはエマルジョン樹脂あるいはこれらの両者とを含有する水溶液をAl-Zn複合めつき鋼板上に直接塗布した後乾燥して、乾燥後の皮膜厚が $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ 、皮膜中のクロム含有量が $5 \sim 50 \text{mg/cm}^2$ の樹脂皮膜を形成することを特徴としている。

以下本発明を詳細に説明する。

まず後処理液であるが、後処理液としては(1)クロム酸またはクロム酸塩あるいはこれらの両者

と、(2)水溶性樹脂またはエマルジョン樹脂あるいはこれらの両者とを含有する水溶液を用いる。

ここでクロム酸またはクロム酸塩あるいはこれらの両者を含有させるのは皮膜中に主として6価クロムの化合物を供給するためである。このためこれらのものは水溶性性の6価クロムの化合物であることが必要で、好ましいものとしてはクロム酸の場合は無水クロム酸を、またクロム酸塩の場合はクロム酸または重クロム酸のカリウム、アンモニウム、マグネシウム、コバルト、ニッケル、マンガン、亜鉛、カルシウム、ストロンチウムの塩などを挙げることができる。しかしクロム酸塩のうちでもクロム酸または重クロム酸の対イオンとなる陽イオンが皮膜中で吸湿性のクロム化合物になるもの(例えばナトリウムイオン)は好ましくない。これはAl-Zn複合めつき鋼板は未塗装で、または塗装して使用するにしても、耐食性、耐湿性が極めて重要であるため、吸湿性のクロム化合物が皮膜中に分散していたのでは大気中や湿润環境下で吸湿し、耐湿性の面で不利であるからである。

また水溶性樹脂またはエマルジョン樹脂あるいはこれらの両者を含有させるのは皮膜中に含まれるクロム化合物がAl-Zn複合めつき鋼板の表面と接触しないようにするためである。ところでこれら樹脂を水溶液中に含有させるにあたっては、共存するクロム酸やクロム酸塩が強力な酸化剤であるので、酸化されやすいものであると分解され、皮膜になった場合に樹脂本来の性能が得られず、クロム化合物も3価クロムのものが多くなつて耐食性も低下する。また酸化反応により水溶液にも沈澱が生じたり、水溶液がゲル化したりする。このため樹脂としては耐酸化性に優れ、2週間以上貯蔵しておいても沈澱やゲル化を起さないものを使用する必要がある。このような樹脂としてはポリアクリル系、ポリアクリルニトリル系樹脂またはこれらを主成分にした変性樹脂が好ましい。またこれらの樹脂は耐候性が極めて優れているほか、塗装する場合種々の塗料との塗膜密着性がよく、塗料の選択性があまりないという特徴もある。

本発明は以上のような組成の水溶液をAl-Zn複合めつき鋼板に塗布して乾燥するのであるが、塗布はロールコート法、ロール絞り法等の公知方

法でよい。また乾燥も熱風乾燥炉や赤外線ランプ等の公知方法で基板温度として60~250℃で乾燥すればよい。

塗布に際しては乾燥後樹脂皮膜が0.5~4 μ mになるようにする。これはAl-Zn複合めつき鋼板の表面には1~3 μ mのミクロ的な表面粗さがあり、0.5 μ m未満ではこのような表面に均一な皮膜を形成させるのが困難で、工業的に難しいからである。とくに塗布する水溶液は粘度が低く、多くの場合数CPSから高くても数百CPSであるので、塗布後表面粗さの凹凸に沿って流れて、凹部は液留に、また凸部は極めて薄い状態か一部めつき層が露出した状態になって十分な耐食、黒変色防止機能を発揮させることができない。一方4 μ mを超えるとこの種のめつき鋼板の加工の際広く行われているスポット溶接が第1図に示すように不能になるからである。一般に耐食性、耐黒変色性を高めるためには樹脂皮膜を厚くした方がよいが、コスト的に高くなり、好ましくない。

また塗布に際しては乾燥後の樹脂皮膜中のクロム含有量がクロム元素として5~50mg/cdになるようにする。これはクロム含有量が5mg/cd未満であると第2図に示すようにAl-Zn複合めつき鋼板の用途上必要とする耐食性が得られず、50mg/cdを超えると第2図に示す如く色差計によるL値(明度)が小さくなり、黒変色化が著しくなるからである。このようにクロム含有量が多くなると黒変色化が著しくなるのは次の理由によるものである。すなわち樹脂皮膜は前述の如く0.5~4 μ mと薄いので、水分を簡単に透過させる。このため樹脂皮膜は湿度が高い場合には水分で膨潤し、湿度が低い場合には乾燥により収縮するというサイクルを受けることになる。このサイクルの

際水溶性の皮膜中クロム化合物は下方、すなわち鋼板側に移行し、樹脂皮膜とめつき層との界面に濃縮して黒変色化を促進させる。従つて前述のように樹脂皮膜中のクロム含有量がある程度に制限しておけば黒変色化は防止され、かつ耐食性も高く保たれる。

なお本発明のクロム含有量の規定にはmg/cdと体積当りの量による表示を用い、従来化成処理皮膜などに一般に用いられている単位表面積当りの量による表示によつていないが、これは分散密度理論によつたためである。

従来Al-Zn複合めつき鋼板の著名なものとしてはZnベースの場合5%Al-Zn系、8%Al-Zn系、15%Al-Zn系などが、またAlベースとしては55%Al-Zn系、75%Al-Zn系などが知られているが、本発明の後処理法はこれらのものばかりでなく、一般にめつき層がAlとZnを主成分としているAl-Zn複合めつき鋼板に適用可能である。たとえばAl-Zn合金中にMg、Mn、Si、Ti、Ni、Co、Mo、Pb、Sn、Crおよびレアメタル(La、Ce、Y、Nb、その他)などを添加したもので適用可能である。

実施例

めつき層組成の異なつた種々のAl-Zn複合めつき鋼板に表1に示す組成の後処理液をロールコーターで直接塗布した後乾燥することにより後処理を施し、その一部より試験片を採取して塩水噴霧試験、湿潤試験およびスポット溶接試験に供してそれぞれ耐食性、耐黒変色性および溶接性を調査した。この結果を表2に示す。次に後処理した残りのものに塗装を施し、同様に試験片を採取して塗膜密着性試験および塗装後の耐食性試験を行った。

表

1

区分	No.	Al-Zn複合めつき鋼板のめつき層の主成分値					後 処 理 条 件			
		(%)					後処理液組成		皮膜厚 (μm)	皮膜中のクロム含有量 (mg/cm^2)
		Al	Zn	Pb	Fe	その他元素	クロム酸またはクロム酸塩	樹脂系および含有量 (%)		
本発明	1	4.5	95	tr	0.5	La Ce	無水クロム酸	アクリルエマルジョン(30)	0.5	30
	2	"	"	"	"	"	クロム酸アンモニウム	水溶性アクリル樹脂(5) アクリルエマルジョン(20)	2.0	30
	3	"	"	"	"	"	クロム酸マグネシウム	水溶性アクリル樹脂(20) ポリアクリルニトリルエマルジョン(20)	2.0	30
	4	"	"	"	"	"	重クロム酸カリウム	アクリルエマルジョン(20) シリカゾル(4)	1.0	50
	5	"	"	"	"	"	クロム酸カルシウム	"	4.0	5
	6	"	"	"	"	"	クロム酸マンガ	アクリルエマルジョン(30) リン酸(0.2)	2.0	5
	7	"	"	"	"	"	クロム酸ストロンチウム	アクリルエマルジョン	2.0	7
	8	"	"	"	"	"	クロム酸コバルト	"	2.0	5
	9	"	"	"	"	"	クロム酸ニッケル	"	2.0	5
	10	"	"	"	"	"	クロム酸亜鉛	"	1.0	5
	11	"	"	"	"	"	クロム酸アンモニウム	"	2.0	20
	12	8.0	92.0	"	1.0	"	"	"	2.0	30
	13	15.5	84.0	"	0.5	Mg(1%)	"	"	3.0	20
	14	75.5	24.0	"	0.5	—	"	"	2.0	10
	15	55.0	45.0	"	0.5	—	"	"	1.0	20
比較例	1	4.5	95	tr	0.5	La Ce等	クロム酸アンモン	アクリルエマルジョン	0.3	20
	2	"	"	"	"	"	"	"	5.0	30
	3	"	"	"	"	"	"	"	2.0	60
	4	"	"	"	"	"	"	"	2.0	3
	5	"	"	"	"	"	クロム酸アンモン	ポリエチレンイミンエマルジョン(30)	2.0	30
	6	"	"	"	"	"	クロメート処理(クロム酸20g/ℓ Na ₂ SiF ₆ 1g/ℓ スプレー5秒40℃処理)クロム量40mg/㎡			
	7	"	"	"	"	"	アクリルエマルジョン30%溶液塗布乾燥塗膜2μm			
	8	"	"	"	"	"	比較例No6の上にアクリルエマルジョン30%溶液塗布乾燥塗膜厚2μm			
	9	"	"	"	"	"	無処理			

表

2

区分	No	後処理したままのもの			後処理後塗装したもの(注4)					
		耐食性(注1) 塩水噴霧試験 白サビ発生 (%)	耐黒変色性(注2) 湿潤試験 明度 (L値)	溶接性(注3) スポット 溶接の可否	エポキシ-ポリエステル系 塗料			メラミンアルキッド系塗料		
					塗膜密着性(注5)		耐食性 (注6)	塗膜密着性(注5)		耐食性 (注6)
					曲げ試験 (2枚)	デュボン 衝撃		曲げ試験 (2枚)	デュボン 衝撃	
本 発 明	1	△	73	○	◎	◎	◎	◎	◎	△
	2	◎	75	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3	◎	77	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4	◎	75	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	5	◎	78	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	6	○	80	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	7	○	78	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	8	○	79	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	9	○	80	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	10	○	82	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	11	○	75	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	12	◎	75	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	13	◎	70	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	14	◎	75	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	15	◎	80	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比 較 例	1	×	60	○	◎	◎	○	◎	◎	×
	2	◎	75	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3	◎	45	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4	×	80	○	◎	◎	△	◎	◎	△
	5	×	55	○	×	×	×	×	×	×
	6	○	40	○	△	△	△	×	×	△
	7	×	80*	○	◎	◎	○	◎	◎	×
	8	◎	40	○	◎	◎	○	◎	◎	○
	9	×	50以下*	○	△	△	×	×	×	×

注1) 耐食性試験はJIS Z 2371に準じた塩水噴霧試験を500時間実施後、同試験片を肉眼で観察し、白サビの発生面積を次の評価基準によって評価した。

記号	白サビの発生占有面積
◎	0%
○	1~10%
△	11~30%
×	31%以上

注2) 耐黒変色性については色差計を用いて明度(L値)を測定し評価したもので、試験片を50℃、98%RHの湿潤試験で400時間経過した後の明度(L値)で表示した。試験片の湿潤試験前のL値は85で

あり、65以下は実用上問題となる。なお*印のものは白錆が発生したものである。

注3) 溶接性はスポット溶接の可否で判断した。溶接条件は次のとおりで実施し、通電不能で溶接不能のものを×印、溶接が可能で引っ張り強度200kgで正常なナゲットが形成されているものを○印として表示した。

溶接条件

板厚; 0.6mm

電極形状; 4mmφ-CF

加圧力; 150kg

通電時間; 10サイクル

溶接電流; 7KA

注4) 後処理後の塗装は次の条件で各々塗装焼付を行なった。

* エポキシ-ポリエステル系(日本ペイント社製)2コート2ベーク方式の塗装系で行った。

	塗 料	焼付温度	時間	膜厚
下塗り	エポキシ系	250℃	30秒	5μ
上塗り	ポリエステル系	250℃	45秒	15μ

* メラミンアルキッド系(日本ペイント社製)1コート1ベーク方式の塗装系で行った。

塗料; メラミンアルキッド系

焼付温度; 120℃

時間; 2分

膜厚; 30μ

注5) 着色亜鉛鉄板のJIS G 3321の準じて行なった。曲げ試験は曲げ内側間隔板2枚の180°曲げ試験を行い、試験後セロテープを貼付け急速に引きはがし、塗膜のはがれの状態を次の基準にしたがって評価した。デュボン衝撃試験も同様に評価した。

記 号	基 準
◎	異状なし(はくりなし)
△	1~10%はくり
×	11%以上のはくり

注6) 耐食性試験はJIS Z 2371に準じた塩水噴霧試験を行ないエポキシ-ポリエステル系、メラミンアルキッド系各々1000時間、500時間実施し、クロスカット部からのふくれ発生状況から評価した。

クロスカットは予め、塗装面の塗膜をバイトで切り込み、カット線を入れた後、塩水噴霧試験に供したものである。

記 号	ふ くれ 幅 (mm)
◎	0.5以下
○	0.6~1.0
△	1.1~2.0
△	2.1~5.0
×	5.0以上

表2より明らかな如く、本発明の後処理法で処理したものは耐黒変色性に優れ、めつき直後の金

属光沢を保持しており、耐食性も従来の強化クロメート処理のもの（比較例No. 6）と同等もしくはそれ以上である。黒変色化は比較例No. 7より明らかな如く、エマルジョン樹脂だけで、クロム酸やクロム酸塩を含まない後処理液で処理すれば防止できるが、耐食性が著しく劣る。またクロメート処理した上にこのような樹脂皮膜だけを形成する後処理を施したものは、耐食性には優れているものの、クロム化合物がめつき層に接触しているため著しく黒変色化してしまう。

スポット溶接性はクロメート処理のもの（比較例No. 6）、無処理のもの（同No. 9）と同等であり、溶接性を損わない。また塗装性はエポキシポリエステル系やアルキッド系の塗料の如く性質をかなり異にするものを塗装しても塗膜密着性、耐食性とも優れている。なお本発明に使用する後処理液は調合後 2 週間経過しても液には異常が認められなかったが、比較例No. 5 のものには分解、ゲル

化が認められた。

以上の如く、本発明の後処理法は樹脂中にクロム化合物が分散した皮膜を形成するものであるから、クロム化合物とAl-Zn複合めつき鋼板表面とは接触せず、めつき直後の金属光沢を保つ。また耐食性も従来のクロメート処理と遜色はなく、塗装性も優れている。

なお本発明の後処理法はアルミ合金やアルミめつき鋼板の後処理にも適用できる。

10 図面の簡単な説明

第 1 図はAl-Zn複合めつき鋼板に本発明の後処理を施した場合に形成される樹脂皮膜の皮膜厚と溶接不良率の関係を示すグラフである。第 2 図は同様に形成される樹脂皮膜のクロム化合物含有量（すなわち分散密度）と色差計による明度（50℃、98%RH湿潤試験400時間後）および耐食性（塩水噴霧試験後の白サビ発生占有率）の各関係を示すグラフである。

